Ueber

Albumin

und

die Einwirkung desselben auf Schwefelmetalle.

Inaugural-Dissertation

der

philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Rudolph Weiss.

Berlin, 1870.

Gedruckt in der Königlichen Geheimen Ober-Hofbuchdruckerei
(R. v. Decker).

Als Heinrich Rose nachgewiesen hatte, dass Ammoniaksalze die Fällung der Magnesia durch kohlensaure sowohl wie durch ätzende Alkalien verhindert, wurden auch Versuche mit organischen nicht flüchtigen Körpern gemacht und das Verhalten dieser zu den Metallen näher studirt. Man fand demnach, dass die Weinsteinsäure die Fällung verschiedener Metalle durch sonst scharfe Reagentien verhindert, so z. B. beeinträchtigt dieselbe die Ausscheidung des Antimons, des Chroms, des Aluminiums, des Eisens u. s. w. durch gewisse Reagentien; fast dasselbe Verhalten zeigt die Citronensäure nebst ihren Alkaliverbindungen, namentlich ist es das citronensaure Natron, ferner viele andere nicht flüchtige organische Körper. Einen ganz besonderen Einfluss üben die Proteinkörper auf die Fällung der Metalle durch Reagentien; wie wichtig dieses für die forensische Analyse ist, habe ich häufig Gelegenheit gehabt zu beobachten und sei es mir gestattet, einen dieser Fälle hier zu erwähnen.

Als Assistent im chemischen Laboratorium des Herrn Professor Sonnenschein hatte ich Gelegenheit, gerichtlich chemischen Analysen zugezogen zu werden.

Im Sommersemester 1868 wurden Leichentheile, welche bereits acht Jahre in der Erde gelegen hatten, zur Untersuchung auf Gifte Herrn Professor Sonnenschein vom hiesigen Gerichte übergeben. Da der Mann der verstorbenen Frau bereits wegen einer verübten Arsenvergiftung bestraft war, wurde zunächst die Untersuchung auf Arsenik vorgenommen. Von der Leiche war nur noch das Scelett, Haare nebst Kopfhaut und etwas schmieriger Masse, die sich am Unterkiefer und Brustbein befand, übrig. Von letzterer, welche jedenfalls der Ueberrest des Fleisches war, sowie ein Paar Rippenknochen wurden mit Salzsäure und chlorsaurem Kali im Wasserbade zerstört, die Flüssigkeit filtrirt und zunächst unter Erwärmen längere Zeit mit Schwefelwasserstoff be-

handelt; alsbald zeigte sich ein dunkelbrauner schmieriger Niederschlag. Auf solche Niederschläge darf man kein Gewicht legen, denn Jeder weiss, der mit forensischen Analysen zu thun gehabt hat, dass bei derartigen Flüssigkeiten, welche mit chlorsaurem Kali und Salzsäure zerstörte organische Substanzen enthalten, ja selbst wässrige Auszüge von gefaulten organischen Verbindungen mit Schwefelwasserstoff Niederschläge geben. — Der eben erhaltene braune Niederschlag wurde abfiltrirt und mit Schwefelnatrium behandelt, abermals filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt, dadurch wurde Schwefel und etwa vorhandenes Arsen als Schwefelarsen ausgefällt, der Niederschlag mit Salzsäure und chlorsaurem Kali oxydirt, hierbei verwandelt sich der ausgeschiedene Schwefel in Schwefelsäure, das Schwefelarsen in Arseniksäure. Die so erhaltene Flüssigkeit wurde filtrirt und mit Magnesia-Mixtur (einer Auflösung von schwefelsaurer Magnesia, der so viel Chlorammonium zugesetzt wird, bis Ammoniak keinen Niederschlag mehr in derselben erzeugt) und Ammoniak versetzt.

Diese Mischung wurde vier und zwanzig Stunden bei ganz gelinder Wärme digerirt. Nach dieser Zeit hatte sich ein äusserst geringer wolkiger Niederschlag gebildet, der aber keineswegs die eigenthümlichen äusseren Eigenschaften der arseniksauren Ammoniak-Magnesia besass, trotzdem wurde er sehr vorsichtig abfiltrirt. Das Filter, nachdem es etwas getrocknet war, um bequem vom Trichter zu befreien, in einem Becherglase mit Salzsäure übergossen, in dieser müsste sich die arseniksaure Ammoniak-Magnesia gelöst haben. Letztere Auflösung wurde in einen Marsh'schen Apparat gebracht, doch konnte auch nicht die geringste Spur Arsenik wahrgenommen werden.

Hierüber noch nicht beruhigt, wurde von derselben Stelle des Sceletts etwas von der schmierigen Masse abgekratzt, ebenso auch ein Paar Rippenknochen zerkleinert und in eine circa 1 Meter lange und 10 Mm. weite Glasröhre, welche unten zugeschmolzen war, gebracht. Darauf wurden diese Substanzen mit concentrirter Salzsäure übergossen, so dass die Röhre ungefähr $\frac{2}{3}$ mit Flüssigkeit angefüllt war.

Nachdem die Röhre in einem Wasserbade einige Tage hindurch gelinde erwärmt, bis die in den Knochen befindliche Kohlensäure ausgetrieben war, wurde sie über dem Gebläse

zugeschmolzen und im Wasserbade bei 100° C. unter öfterem Umschütteln so lange erhitzt, bis der Inhalt einen dünnflüssigen, gleichmässigen Brei bildete. Ein Theil der so erhaltenen Flüssigkeit wurde filtrirt, der hierbei bleibende gallertartige Rückstand mit destillirtem Wasser ausgewaschen und diese Flüssigkeit direct in den Marsh'schen Apparat gebracht, nach viertelstündigem Glühen erhielt ich hinter der erhitzten Stelle des Glasrohres einen prächtigen Spiegel, welcher alle Eigenschaften eines Arsenspiegels zeigte.

Der in der erstgenannten grösseren Glasröhre resultirenden breiartigen Flüssigkeit wurde chlorsaures Kali zugefügt und ebenso, wie zuerst angeführt, mit Schwefelwasserstoff etc. weiter behandelt. Bei letzterer Operation wurden zwar auch Spiegel erhalten, die aber mit den vorhergehenden in keinem Verhältniss standen, weil sie bedeutend geringer und schwächer waren, trotzdem mehr der Flüssigkeit zur Zerstörung angewandt wurde, als zuerst in den Marsh'schen Apparat kam. Es drängt sich jetzt die Frage auf, warum wurde in einem Falle Arsen erhalten, in dem anderen nicht, in beiden Fällen wurde mit der grössten Sorgfalt und Genauigkeit gearbeitet. Sollte man annehmen, dass sich zuerst bei der directen Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kali Arsenchlorür verflüchtigt habe? Dieses ist schwer zu glauben, da viele berühmte Chemiker, so auch Heinrich Rose, behaupten, dass bei Gegenwart von chlorsaurem Kali und Salzsäure sich bei der Temperatur des kochenden Wassers kein Arsen als Arsenchlorür verflüchtigen könne.

Andererseits sollte man meinen, dass das Arsen, welches in der Leiche zugegen war, doch längst durch den Fäulnissprozess in Schwefelarsen übergeführt wäre und sich als solches selbst bei Anwendung von kochender Salzsäure nicht löst, dahingegen kann es aber sein, dass durch die starke Spannung der Salzsäuredämpfe das Schwefelarsen doch in Arsenchlorür umgewandelt wird. Ein anderer Fall wäre möglich, dass das Gift sehr ungleichmässig auf der Leiche vertheilt wäre.

Am wahrscheinlichsten ist es aber, dass im ersten Falle die zerstörten organischen Substanzen die Fällung des Arsens durch Schwefelwasserstoff verhindert haben; zu dieser Ansicht gelangte ich, nachdem ich vergleichende Versuche mit auf dieselbe Weise zerstörtem Fleische machte; in keinem

Falle konnte ich dieselbe Menge von Arsen wieder erhalten, welche angewendet wurde, abgesehen von ganz geringen Verlusten, die man bei quantitativen Analysen stets hat.

Von den vielen organischen Verbindungen, welche die Fällung der Metalle durch sonst so scharfe Reagentien verhindern, sind es, wie oben schon erwähnt, namentlich die Proteinkörper, eine Bezeichnung für dieselben, welche aus dem griechischen Worte πρῶτος der erste, herstammt, weil sie unstreitig den ersten Rang zur Erhaltung des Thier- und Pflanzenlebens bilden und weil sie zugleich zu den frühesten Bestandtheilen der Pflanzen und Thiere gehören, denn sie finden sich in dem Samen, in den Eiern und um so mehr und noch unveränderter, je jünger die Pflanzen- oder Thiertheile sind. Johannes Müller nannte sämmtliche Proteinkörper Eiweissstoffe. Liebig bezeichnet sie mit plastischen oder reproductiven Nahrungsmitteln im Gegensatz zu den Kohlenhydraten, die er Respirationsmittel nennt, weil letztere den Athmungsprozess unterhalten und im Organismus durch ihre Oxydation die thierische Wärme erzeugen, während die Proteinkörper einen Hauptbestandtheil des Blutes ausmachen und sämmtliche thierische Elementarorgane bilden.

Im Blute sind sie theils gelöst, theils als mikroskopische Körperchen vertheilt, während sie in den Muskeln, Nerven und anderen Organen den Hauptbestandtheil der festen Stoffe bilden.

Bei den Pflanzen sind sie theils im Zellsafte gelöst, theils bilden sie schleimige, körnige, ja selbst hornartige Massen; äusserst selten kommen sie krystallinisch vor. Die Proteinkörper nehmen aber keinen Antheil an der Bildung von Geweben, sondern letztere bestehen wohl nur aus Kohlenhydraten. In einigen wenigen Fällen legen sich die Proteinkörper in geronnenem Zustande an die Wände des Gewebes an und bilden so hornartige, feste Massen. Ueber die Entstehung der Proteinkörper ist bisher noch nichts bekannt geworden, ebenso weiss man noch nicht, in welcher Weise dieselben im thierischen Organismus umgesetzt werden. Thatsache ist, dass in den Säften und Geweben der Thiere fast nie dieselben Proteinstoffe wiedergefunden werden, welche durch die Pflanzen dem Organismus zugeführt werden.

Die Proteinstoffe bestehen sämmtlich aus: Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, sind nicht flüchtig und höchst selten krystallisirbar.

Die ersten Krystalle von Proteinkörpern hat Reichert auf der Oberfläche der Placenta und den Hüllen eines Meerschweinfötus gesehen; sie erregten allgemeines Interesse, weil man vorher noch nie krystallisirte Proteinkörper gesehen und um so mehr, weil dieselben weich und elastisch waren; wurden sie zusammengedrückt, so nahmen sie, nachdem der Druck aufhörte, wieder ihre ursprüngliche Form an. Später wurde von Funke und Lehmann die Krystallisirbarkeit des Hauptstoffes der Blutkörperchen nachgewiesen. Hartig entdeckte sie im Pflanzenreiche, in den Samen von Myristica moschata, Ricinus communis und einigen anderen Pflanzen. Es soll schon öfters gelungen sein, aus natürlichen Proteinlösungen Krystalle zu erhalten, dagegen seltener ihre Umkrystallisirung. (Schlossbergers Lehrbuch der org. Chemie, 5. Aufl. S. 938.)

Mulder hatte zuerst eine besondere Theorie der Albuminstoffe aufgestellt, die aber durch die Versuche von Liebig und Laskowsky bald als unrichtig bewiesen wurde.

Mulder stellte die Formel $C_{20} H_{31} N_5 O_6$ als Protein-Radikal auf und meinte, die anderen Proteinkörper seien Verbindungen dieses Radikals mit Schwefel und Phosphor; z. B. seien beim Albumin auf zehn dieses Radikals 1 Schwefel. Man stellte dieses Protein-Radikal nach Mulder auf folgende Weise dar: Hühnereiweiss wird mit mässig verdünnter Kalilauge digerirt und so lange der Luft exponirt, bis durch Essigsäure keine Wahrnehmung von Schwefelwasserstoff mehr entsteht, dann mit Essigsäure gefällt und mit Wasser, Alkohol und schliesslich mit Aether gewaschen. Nachdem, wie schon erwähnt, Liebig und Laskowsky bewiesen hatten, dass es unmöglich ist, aus irgend welchem Proteinstoff mittelst Kalilauge bei einer Temperatur unter 100° C. allen Schwefel aus demselben zu entfernen — bei einer höheren Temperatur bewirkt die Kalilauge andere Zersetzungen, denn Essigsäure fällt dann je nach der Dauer der Einwirkung andere Produkte, welche zwar keinen Schwefel enthalten aber auch nicht die von Mulder für das Protein angegebenen Eigenschaften besitzen —, stellte Mulder eine neue Theorie auf. Er meinte, dass der Schwefel in den Proteinstoffen als Sulfamid ($N H_2 S$), der Phosphor als Phosphamid ($N H_2 P$) mit dem schwefelfreien Protein verbunden sei und die natürlich vorkommenden Proteinstoffe bilde.

Diese hypothetischen Amide sollen sich durch Einwirkung der Kalilauge unter Ammoniak-Entwickelung in unterschwefligsaures und unterphosphorigsaures Salz verwandeln, ferner soll sich beim Vermischen dieser alkalischen Lösung mit einer Säure unterschweflige Säure in verschiedenen Verhältnissen mit dem Protein verbinden, die jetzige Formel des Proteins lautete: $C_{18} H_{25} N_4 O_5 + H_2 O$.

Trotz sehr vielen Bemühungen ist es aber bisher immer noch nicht gelungen, genauen Aufschluss über die Constitution der Proteinstoffe zu erhalten. Der Grund dieser Sache ist folgender: erstens ist es sehr schwer, die Proteinstoffe rein darzustellen, ferner sind sie, wie schon erwähnt, äusserst selten krystallisirbar; dazu gesellt sich noch der Uebelstand, dass sie mit Salzen oder Basen vereinigt vorkommen. Ein weiterer Uebelstand ist der, dass man keine Controlle für die aus der Elementaranalyse berechneten Formeln hat, weil der Punkt, wo vollständige Neutralität durch Vermischen eines Salzes mit einer Albuminlösung eintritt, schwer zu treffen ist und man dann nicht weiss, ob die Verbindung eine den Aequivalenten entsprechende ist. Ferner erleiden die Proteinkörper schon in wenigen Tagen durch atmosphärische Einflüsse eine Zersetzung. In ihren Eigenschaften stimmen die Proteinkörper ziemlich mit einander überein, sie kommen meistens in zwei Modificationen vor, eine, die in Wasser löslich, und eine andere, die in Wasser unlöslich ist; erstere kann in die letztere umgewandelt werden, wie z. B. das Albumin durch einfaches Erwärmen in die unlösliche Modification übergeführt werden kann; in ähnlicher Weise wirken Mineralsäuren auf die lösliche Modification, sie coaguliren meistens die Lösungen derselben. Das Fibrin des Blutes, wenn es dem Organismus entzogen wird, gerinnt schon an der atmosphärischen Luft. Die unlöslichen Modificationen quellen in Mineralsäuren auf und geben so zum Theil lösliche, zum Theil unlösliche Verbindungen.

Diese durch Säuren gallertartig aufgeschwollenen Massen sind scheinbar Verbindungen, doch muss die Säure nur sehr schwach gefesselt sein, denn durch längeres Auswaschen ist es möglich, die Säure völlig zu entfernen.

Aus der unlöslichen Modification die lösliche mit all' ihren eigenthümlichen Eigenschaften wieder herzustellen ist bisher noch nicht gelungen.

Sämmtliche Proteinkörper sind frisch gefällt weiss, auch behalten sie diese Farbe im trockenen Zustande, selten haben sie einen Stich in's gelbliche, sind durchscheinend, leicht pulverisirbar und besitzen weder Geruch noch Geschmack. Bei vorsichtigem Erhitzen schmelzen sie zuerst, dann verkohlen sie und entwickeln dabei einen dem verbrennenden Horn ähnlichen Geruch.

Das Verhalten der Proteinkörper ist äusserst interessant, in vielen Fällen sind sie sich ziemlich ähnlich; so z. B. sind sie unlöslich in Alkohol, die lösliche sowohl wie die unlösliche Modification; ein gleiches Verhalten zeigt Aether. Alkohol fällt sie aus der wässrigen Lösung und ist derselbe stark genug, so verwandelt sich die lösliche in die unlösliche Modification.

Nach Mulder soll Diastase die Lösung der unlöslichen Proteinkörper befördern, doch nicht ohne die letzteren zu zersetzen. Ebenfalls soll wie beim Stärkemehl höhere Temperatur die Zersetzung beschleunigen. (Mulder, Jahresber. 1858, 536.)

Salpetersäure so wie auch andere Mineralsäuren fällen sie aus der wässrigen Lösung; organische Säuren, z. B. Essigsäure, verhalten sich meistens entgegengesetzt.

Die Niederschläge, welche durch Säuren hervorgebracht werden, sind mit wenigen Ausnahmen löslich in Wasser, unlöslich dagegen in angesäuertem Wasser; die Lösung enthält dann die unlösliche Modification des angewandten Proteinkörpers. Concentrirte Salpetersäure bildet mit Proteinkörpern die intensiv gelb gefärbte Xanthoproteinsäure. Gerbsäure fällt sämmtliche Proteinstoffe, die Niederschläge variiren in der Zusammensetzung, doch sind sie stets eine Verbindung von dem angewandten Proteinstoff und Gerbsäure.

Ferro- und Ferridcyankalium bringt in der essigsauren Lösung einen Niederschlag hervor, freies Alkali verhindert die Fällung; dieses Verhalten kann als Erkennungsmittel für dieselben benutzt werden, wenn es sich darum handelt, Proteinkörper von leimartigen Substanzen zu unterscheiden.

Eine fernere Fällung findet statt durch Essigsäure, der eine concentrirte Lösung von neutralen Salzen der Alkalien oder alkalischen Erden, z. B. phosphorsaures Natron, essigsaures Natron, Chlorammonium, schwefelsaure Magnesia zugesetzt ist. In derselben Weise wirken Gummi arabicum und

Dextringummi. Quecksilberchlorid so wie auch basisch essigsaures Bleioxyd fällen Proteinlösungen.

Wird pulveriges kohlensaures Kali bis fast zur Sättigung in die Flüssigkeit eingetragen, so werden dieselben ebenso gefällt.

Concentrirte Salzsäure färbt die Proteinkörper unter Lösung violett blau; hierbei muss die Lösung durch Erwärmen unterstützt werden und gleichzeitig genügenden Luftzutritt haben.

Jod färbt die Proteinstoffe gelb.

Millons Reagens (eine Auflösung von 1 Theil Quecksilber in 2 Theilen Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4) färbt dieselben schön roth.

Eine ebenfalls schön rothe Färbung erleiden die Proteinkörper nach Schultze mit Zucker und Schwefelsäure. Alkalien lösen die Proteinstoffe, die Lösungen können durch Säuren wieder zersetzt werden, der erhaltene Niederschlag soll verschiedenartige Zusammensetzung haben.

Wird Chlorgas in eine wässrige Lösung eines Proteinstoffes geleitet, so scheiden sich weissliche Flocken ab, welche eine Verbindung von chloriger Säure und Protein sein soll und sich nach Zusatz von Ammoniak unter Bildung von Stickstoff und Salmiak in Proteintrioxyd verwandelt.

Königswasser wirkt äusserst heftig auf Proteinstoffe und bildet gechlorte und nitrirte Verbindungen wie Chlorazol und einige noch nicht näher bekannte Säuren.

Durch längeres Kochen der Proteinstoffe mit Schwefelsäure oder Salzsäure bildet sich: Leucin, Tyrosin und das noch wenig studirte Leucosin, ferner eine süssliche, syrupartige Flüssigkeit, die Kupferoxyd nicht reducirt. (Schlossbergers Lehrbuch der organischen Chemie. 5. Aufl. S. 934.)

Ozonisirte Luft wirkt auf einige Proteinkörper zersetzend, so z. B. auf Albumin und Casein; Fibrin und Leim dagegen werden gar nicht davon angegriffen. (Gorup. Besanez Ann. 110, 86.)

Durch anhaltendes Kochen mit Kalilauge, oder durch Schmelzen von Kalihydrat mit Proteinstoffen erhält man auch Leucin, Tyrosin, Oxalsäure und einen noch nicht näher bekannten Stoff von sehr unangenehmem Geruch.

Durch Erhitzen von Proteinlösungen mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein oder chromsaurem Kali werden nach Schlieper und Guckelberger verschiedene flüchtige

Producte erhalten: Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure, Benzoesäure, die Aldehyde der Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Benzoesäure und Blausäure, Acetonitril, Propionitril und Valeronitril.

Aus dem über die Proteinstoffe Gesagten geht hervor, dass bis jetzt noch nichts Gewisses in Betreff ihrer Entstehung, Constitution, Moleculargewicht u. s. w. gesagt werden kann, sondern nur annähernd geht aus einer Reihe von Analysen die procentische Zusammensetzung hervor.

Die Proteinstoffe enthalten:

C.	52,7	bis	54,5 %
H.	6,9	»	7,3 %
N.	15,4	»	16,5 %
O.	20,9	»	23,5 %
S.	0,8	»	2,0 %

Nachdem ich im Vorhergehenden über die Eigenschaften und das Verhalten der Proteinkörper zu Reagentien gesprochen habe, wende ich mich jetzt zu dem speciellen Nachweis derselben in Flüssigkeiten oder in festem Zustande.

Wenn es sich darum handelt, Flüssigkeiten auf Proteinkörper zu prüfen, ohne dabei die einzelnen Albuminstoffe näher zu charakterisiren, so können folgende Versuche mit Vortheil benutzt werden:

1. Ein Theil der Flüssigkeit wird zum Kochen erhitzt, mit Salpetersäure im Ueberschuss versetzt; gewöhnlich entsteht schon ohne Zusatz von Salpetersäure ein Coagulum, oder tritt dieses erst nach dem Vermischen mit Salpetersäure ein, so ist gewiss Eiweiss zugegen. Dieses Verhalten wendet man an bei der Untersuchung auf Albumin im Harn. Wird Harn gekocht, so kann ein Niederschlag entstehen, der doch kein Eiweiss ist. Durch Kochen des menschlichen Harns kann phosphorsaurer Kalk, bei Pflanzenfressern kohlensaurer Kalk abgeschieden werden. Es ist daher zweckmässig, die Flüssigkeit stark mit Salpetersäure zu versetzen resp. den erhaltenen Niederschlag mit Salpetersäure zu behandeln; löst er sich in Salpetersäure, so bestand er aus oben genannten Salzen und war kein Eiweiss. Mit dem Zusatz der Salpetersäure muss man jedoch vorsichtig sein, denn setzt man zu wenig von derselben hinzu, so können Eiweissstoffe gelöst bleiben, fügt man zu viel hinzu, so kann Harnsäure ausgeschieden werden.

2. Eine andere Methode, Eiweissstoffe in Lösungen nachzuweisen, besteht darin, der Flüssigkeit unter Kochen Essigsäure zuzufügen. Die Albuminstoffe verhalten sich aber gegen letztere sehr verschieden; wird zu einer sehr verdünnten Lösung von Albuminaten nach und nach unter Kochen Essigsäure zugesetzt, so kann ein geringer Ueberschuss derselben die Eiweisskörper leicht gelöst halten, daher ist diese Methode unpraktisch und steht der ersteren bedeutend nach.

3. Ein Theil der zu untersuchenden Flüssigkeit wird mit Essigsäure angesäuert und dann mit Kaliumeisencyanür versetzt, bei Gegenwart von Eiweisskörpern entsteht alsbald ein flockiger, voluminöser weisser Niederschlag.

4. Eine sehr gute Methode besteht darin, die zu prüfende Flüssigkeit mit Essigsäure stark zu versetzen und eine gesättigte Lösung von schwefelsaurem Natron, ungefähr das gleiche Volumen, zuzufügen; waren Eiweissstoffe zugegen, so entsteht ein flockiger Niederschlag. Diese Methode hat den Vorzug, dass bei geringen Mengen die Stoffe noch angezeigt werden und dass aus dem Filtrat noch andere organische Körper abgeschieden werden können, wie z. B. Zucker.

5. Bei sehr geringen Mengen von Albuminstoffen kann man auch die Methode mittelst schwefelsaurer Kupferoxydlösung und Natronlauge beim Kochen anwenden. Wird nämlich eine albuminhaltige Flüssigkeit beim Kochen mit Natronlauge und wenig Kupfervitriollösung versetzt, so nimmt die Flüssigkeit eine violette Färbung an.

6. Ebenfalls sehr geringe Mengen werden durch die Reaction mittelst concentrirter Salpetersäure nachgewiesen, wodurch die Flüssigkeit erst gelb, auf Zusatz von Kalilauge orangeroth gefärbt wird.

Von den vielen Proteinkörpern und deren Modificationen spielt das Albumin eine der wichtigsten Rollen. Unter dem Namen Albumine versteht man speciell zwei Stoffe: das Serumalbumin und das Eieralbumin, von beiden existiren wieder zwei Modificationen: eine unlösliche und eine lösliche. Die Albumine oder Eiweissstoffe sind in Wasser löslich und werden durch verdünnte Säuren, durch kohlensaure Alkalien, durch Chlornatrium und durch Platincyanwasserstoff nicht gefällt. Dagegen coaguliren ihre Lösungen beim Erwärmen. Das Serumalbumin coagulirt durch Schütteln mit Aether

nicht, löst sich leicht in concentrirter Salzsäure, in dieser Lösung bringt Wasser einen Niederschlag hervor, der durch Zusatz von grösseren Mengen Wasser wieder verschwindet. Das Eieralbumin hingegen wird durch Aether gefällt, löst sich in concentrirter Salzsäure schwer, letztere wird durch Wasser gefällt, der Niederschlag löst sich aber äusserst schwer nach Zusatz von mehr Wasser.

Das Serumalbumin ist ein Bestandtheil des Blutserums, der Lymphe, des Chylus, und geht bei Nierenkrankheiten in den Harn über. Bedeutende Mengen von Serumalbumin findet man in der Milch beim Beginn der Lactation, später wird dieselbe ärmer daran.

Zur Darstellung des Serumalbumins bedient man sich des Blutserums, indem man nach und nach verdünnte Essigsäure zufügt, bis ein Niederschlag entsteht, den man abfiltrirt und das Filtrat im Vacuum oder im Wasserbade, welches die Temperatur von 40° nicht überschreiten darf, auf eine kleine Menge eindampft; darauf wird die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron neutralisirt und die concentrirte Lösung in eine Diffusionszelle gebracht, d. h. ein Gefäss, am besten eine Flasche, deren Boden abgesprengt und an Stelle desselben mit Pergamentpapier verschlossen ist; das so hergerichtete Gefäss setzt man in eine Schale mit destillirtem Wasser. Wenn aus der Diffusionszelle keine Salze mehr an das Wasser abgegeben werden, so wird die Flüssigkeit im Vacuum oder auf einem Wasserbade bei 40° zur Trockne verdampft. Das so gereinigte Serumalbumin, welches zwar immer noch geringe Spuren von Salzen enthält, ist getrocknet eine gelbliche, spröde, glasige, etwas hygroskopische Masse, die, wenn sie vollständig getrocknet, ohne Zersetzung auf 100° C. erhitzt werden kann.

Das Serumalbumin wird durch Alkohol aus seinen Lösungen gefällt. Durch lange Einwirkung von Alkohol wird wie es scheint alles Serumalbumin in coagulirtes übergeführt und um so schneller, je höher die Temperatur ist. Durch Kohlensäure, Oxalsäure, Weinsteinsäure und cPhosphorsäure wird Serumalbumin nicht gefällt. Durch verdünnte Mineralsäuren wird es weder gefällt noch verändert, durch concentrirte Mineralsäuren wird es gefällt und um so mehr und um so schneller, je concentrirter die Säuren angewendet werden. Wird eine solche Lösung mit Wasser versetzt, so

entsteht alsbald ein flockiger Niederschlag, der, nachdem er abfiltrirt und möglichst gut ausgepresst ist, sich klar in Wasser löst. Ammoniakflüssigkeit wirkt sehr langsam verändernd auf Serumalbumin, der hierbei entstehende Körper ist durch Zusatz von einer Säure fällbar. Salzlösungen schwerer Metalle fällen meistens das Serumalbumin.

Kali oder Natronlauge verwandelt das Serumalbumin in Alkalialbuminate. Concentrirte Lösungen von Serumalbumin, in starke Kalilauge gegossen, erstarren zu einer durchsichtigen Gallerte von Kalialbuminat. Wird Blutserum auf 60° C. erhitzt, so trübt sich die Flüssigkeit, bei 72° bis 73° wird das Serumalbumin in Flocken oder in einer compacten Masse ausgeschieden.

Ein Zusatz von Essigsäure, c Phosphorsäure, Chlornatrium oder anderen neutralen Alkalisalzen erniedrigt den Coagulationspunkt, wohingegen eine geringe Menge kohlensaures Natron den Coagulationspunkt wesentlich erhöht. Dieses ist auch der Grund, warum in sauer reagirendem Harn das Serumalbumin meist schon unter 70°, sogar schon bei einigen fünfzig Graden gerinnt, während in alkalisch reagirendem Harne das Albumin erst bei 73° coagulirt. Das Eieralbumin hat man lange für identisch mit dem Serumalbumin gehalten, doch ist sein Verhalten gegen Reagentien ein anderes als beim Serumalbumin und kann daher wohl mit Recht getrennt von jenem angeführt werden. Das Eieralbumin findet sich, wie schon der Name sagt, in den Eiern der Vögel und bildet darin, umschlossen von einem äusserst feinen netzartigen Gewebe, eine schleimige, ziemlich klare etwas gelbliche Flüssigkeit. Um das Eieralbumin rein darzustellen bedarf es zunächst einer Zerstörung des Gewebes, welches man leicht durch Schütteln in einer Flasche oder durch heftiges Schlagen mit einem geeigneten Instrument bewerkstelligt. Darauf wird die Flüssigkeit durch ein Mousselin- oder Leinwandtuch gepresst, mit dem gleichen Volumen destillirten Wassers versetzt und filtrirt. Die Flüssigkeit läuft zuerst verhältnissmässig ziemlich schnell durchs Filter, doch ist das zuerst Durchgelaufene noch nicht ganz klar, man thut daher gut, dasselbe wieder zurück zu giessen; alsbald filtrirt die Flüssigkeit ganz klar.

Will man eine ganz farblose Lösung des Albumins erhalten, so muss die Filtration in einem Kohlensäurestrom

vorgenommen werden. Nach der Filtration wird die Flüssigkeit auf einem Wasserbade, welches die Temperatur von 40° nicht überschreiten darf, oder im Vacuum bis fast auf das ursprüngliche Gewicht concentrirt und wenn es wünschenswerth erscheint, durch Dialyse von den Salzen getrennt. Das so hergestellte Albumin wird bei gelinder Wärme getrocknet und ist im Aeusseren, ferner in der Löslichkeit in Wasser dem Serumalbumin gleich.

Nach einer anderen Vorschrift (Wurtz, Journ. für pract. Chemie 32, 509.) wird das rohe Eiweiss, um es zu reinigen, mit dem doppelten Volumen Wasser geschüttelt, durch Leinwand gepresst, durch Papier filtrirt und dem Filtrat so viel basisch-essigsaures Bleioxyd zugesetzt, dass letzteres nicht vorwaltet; der entstandene Niederschlag wird gut ausgewaschen und mit Wasser zum Brei angerührt, darauf mit Kohlensäure das Bleisalz zerlegt, wieder filtrirt und zum Filtrat Schwefelwasserstoff im Ueberschuss zugefügt; hierbei wird aber etwas Blei gelöst gehalten, worauf ich später zurückkomme. Die Flüssigkeit soll alsdann auf 60° C. erhitzt werden, bei dieser Temperatur gerinnt etwas Eiweiss und soll das noch gelöst gehaltene Schwefelblei mit niederreissen, hierauf wird abermals filtrirt und die klare Flüssigkeit in einer flachen Schale auf einem Wasserbade bei einer nicht zu übersteigenden Temperatur von 50° eingedampft. In vielen Fällen wird das bei 50° C. eingedampfte Hühnereiweiss noch mit Aether und schwachem Alkohol, um Spuren von Fett zu entfernen, ausgezogen. Es stellt getrocknet eine leicht zerreibliche Masse dar, die beim Reiben Electricität annimmt, nicht sauer reagirt und beim Einäschern kohlensaures Kali hinterlässt.

Das getrocknete Albumin kann auf 100° C. erhitzt werden, ohne in die unlösliche Modification überzugehen, mit Wasser behandelt, löst es sich nach und nach unter vorherigem Aufquellen zu einer schleimigen Flüssigkeit, die bei einer Temperatur von 60 bis 61° wieder coagulirt. Die Lösung eines so gereinigten Albumins reagirt schwach sauer, fängt an bei 59,5 sich zu trüben und setzt bei 61 bis 63° Flocken ab, bei höherer Temperatur gerinnt es vollständig.

Kohlensäure bringt in der Lösung keine Fällung hervor; durch längeres Einleiten bilden sich aber Fasern und kleine Flocken, die weder durch Säuren noch von Alkalien gelöst

werden. Durch Alkohol wird die Lösung gefällt und in die unlösliche Modification übergeführt.

Ein geringer Zusatz von Essigsäure zu einer Eieralbuminlösung bringt augenblicklich einen Niederschlag hervor, grössere Quantitäten von concentrirter Essigsäure verwandeln die Albuminlösung, wenn sie nicht zu verdünnt ist, in eine durchsichtige Gallerte.

Salzsäure, in kleinen Portionen zu einer Eieralbuminlösung gesetzt, bringt augenblicklich keinen Niederschlag hervor, bei stärkerem Zusatz coagulirt die Lösung und es entsteht ein Niederschlag, der aus Salzsäure und Albuminstoff besteht, in Wasser sowie in Salzlösungen ist derselbe schwer oder gar nicht löslich, ebenso verhält er sich gegen verdünnte sowohl wie gegen concentrirte Salzsäure.

Ein ähnliches Verhalten zeigt Schwefelsäure und Metaphosphorsäure. Diese Niederschläge sowie der durch Salzsäure erzeugte enthalten das Albumin in der unlöslichen Modification. cPhosphorsäure, Weinsäure, sowie die meisten organischen Säuren fällen die Albuminlösung nicht.

Gerbsäure fällt ebenso wie Serumalbumin auch Eieralbumin.

Salpetersäure bringt verdünnt in Eieralbumin sowie in Serumalbumin einen Niederschlag hervor, wird die Salpetersäure aber concentrirt angewendet, so löst sie das Serumalbumin leicht auf, während das Eieralbumin fast gar nicht angegriffen wird; dieses scheint chemisch neben dem Verhalten gegen concentrirte Salzsäure und gegen Aether der beste Unterschied zu sein. Physiologisch hat Bernard und Stockvis noch ein gutes Erkennungszeichen ermittelt. Wird nämlich in die Venen oder unter die Haut von Hunden oder Kaninchen Eieralbumin injicirt, so geht dasselbe unverändert in den Harn über, während Serumalbumin, in derselben Weise angewendet, nicht im Harn vorzufinden ist.

Kalilauge giebt, zu einer concentrirten Eieralbuminlösung gesetzt, einen Niederschlag, durch anhaltendes Auswaschen lässt sich das Kali entfernen; ist jedoch die Albuminlösung verdünnt, so entsteht erst beim Erwärmen ein Niederschlag.

Der durch Zusatz von Kalilauge hervorgebrachte Niederschlag enthält, wie es scheint, schon umgeändertes Albumin, denn wird er erst mit Alkohol, nachher mit Wasser gewaschen, so bleibt unlösliches Albumin zurück, anders ver-

hält sich der Niederschlag, wenn er erst mit Wasser und nachher mit Alkohol behandelt wird, alsdann bleibt eine Gallerte zürück, die, wenn sie noch frisch ist, in heissem Wasser und in Alkohol löslich ist und aus dieser Lösung durch Kochen nicht gefällt wird. Essigsäure und cPhosphorsäure fällen die Lösung. Wird die Lösung einige Zeit mit der Luft in Berührung gelassen, so bleibt eine unlösliche Gallerte zurück, dasselbe geschieht beim Trocknen.

Schwefelsaures Kupferoxyd fällt ebenfalls auch Eieralbumin, der Niederschlag sieht grünlich blau aus und löst sich leicht in Salzsäure.

Quecksilberchlorid fällt das Albumin vollständig aus seinen Lösungen, über die Natur der beiden letztgenannten Niederschläge ist noch nichts Näheres bekannt, nur hat man gefunden, dass durch anhaltendes Auswaschen aus ersterem die Schwefelsäure, aus letzterem das Chlor beseitigt werden kann. Alaunlösungen fällen ebenfalls die Lösungen des Eieralbumins. Durch Ferrocyankalium wird in saurer Lösung auch beim Eieralbumin ein Niederschlag erzeugt, der sich in kohlensauren und kaustischen Alkalien wieder leicht auflöst.

Nachdem ich im Vorhergehenden der unlöslichen Modification des Eiweisses Erwähnung gethan habe, fühle ich mich veranlasst, noch einige Worte über die Darstellung und das Verhalten desselben in Kürze zu sagen.

Jedermann weiss, dass wenn Eiweiss gekocht wird, dasselbe gerinnt und dann von Wasser nicht wieder gelöst wird, der Chemiker sagt, es ist in die unlösliche Modification übergegangen, eine Aussage, über die man beruhigt sein muss, weil wir über die Constitution des Albumins uns noch in den Kinderjahren befinden, ja es liegt bis jetzt nicht einmal ein Weg vor, auf dem man in diese Naturgeheimnisse eingeführt werden könnte.

Um die unlösliche Modification des Albumins rein darzustellen, wird das Eiweiss, nachdem es wieder zunächst mit etwas Wasser verdünnt, durch ein Seihetuch gepresst und filtrirt. Das Filtrat wird mit Salzsäure gefällt, der erhaltene Niederschlag mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen, in Wasser gelöst, mit kohlensaurem Ammonium gefällt und der so erhaltene Niederschlag zuerst durch Waschen mit Wasser, dann mit Alkohol und schliesslich mit Aether gereinigt.

Nach einer anderen Methode wird die Albuminlösung mit

Schwefelsäure gefällt und der Niederschlag anhaltend mit Wasser ausgewaschen, und zwar so lange, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagirt oder Chlorbaryum keine Schwefelsäure mehr anzeigt. Coagulirtes Albumin ist frisch weich, weiss und in Wasser unlöslich, durch kaustische Alkalien wird es gelöst, die Lösungen werden aber schon durch sehr verdünnte Säuren, selbst durch Kohlensäure, wieder zerlegt; ebenso verhält sich Alkohol.

Nach dem Trocknen ist das Albumin gelblich durchscheinend, leicht pulverisirbar, quillt in Wasser auf und wird undurchsichtig, bei anhaltendem Kochen mit Wasser wird es zersetzt und löst sich zum Theil.

Mulder hat beim Erhitzen auf 150° des coagulirten Eiweisses mit Wasser in geschlossenen Gefässen eine vollständige Lösung erhalten.

Salpetersäure sowie Salzsäure und Metaphosporsäure lösen ebenfalls dasselbe, werden die Säuren concentrirt angewendet, so gehen sie mit dem Albumin Verbindungen ein, die sich in Wasser lösen, nachdem die überschüssige Säure entfernt ist. Durch Alkohol wird aus dieser Lösung das Albumin wieder gefällt.

In cPhosphorsäure, Essigsäure und Weinsteinsäure löst sich coagulirtes Albumin, wenn es getrocknet ist, jedoch nur langsam. Kohlensäurehaltiges Wasser löst es, wenn es noch frisch gefällt ist. (Limprichts Lehrb. der org. Chemie S. 1240.)

Das getrocknete Albumin quillt in concentrirter Schwefelsäure auf und schrumpft nach Hinzufügung von Wasser stark zusammen.

Concentrirte Salzsäure löst das coagulirte Albumin beim Erhitzen mit violettblauer Farbe.

Die unlösliche Modification des Albumins ist vielfach analysirt worden und stimmt mit den meisten Resultaten ziemlich überein. Lieberkühn hat dafür nach seiner Analyse die Formel

$$C_{72}\,H_{112}\,N_{18}\,S\,O_{22}$$

aufgestellt, diese Formel entspricht folgenden Procenten:

C	= 53,6
H	= 6,9
N	= 15,6
S	= 2,0
O	= 21,9
	100

Lieberkühn hat noch eine in ihrem Verhalten eigenthümliche Albumin-Gallerte dargestellt und zwar, indem er eine mässig verdünnte Eiweisslösung mit concentrirter Kalilauge vermischte, mit kaltem Wasser ganz vom Alkali befreite. Die so hergestellte Gallerte ist in kochendem Wasser und in kochendem Alkohol löslich, die Lösung wird durch geringe Mengen von Essigsäure, Citronensäure und Phosphorsäure stark gefällt, bei Zusatz von mehr Säure wird der Niederschlag wieder gelöst. Wird die Gallerte der Luft exponirt, so trocknet sie und geht in die unlösliche Modification des Albumins über, dieselbe Eigenschaft nimmt sie durch Waschen mit Alkohol an. Das Albumin verhält sich in der eigenthümlichsten Weise gegen anorganische sowohl wie gegen organische Körper. Viele Metallsalze geben mit demselben Niederschläge, organische und unorganische Säuren fällen es meistens. Ein sonderbares Verhalten zeigt aber dasselbe gegen frisch gefällte Schwefelmetalle, indem es zum Theil die Fällung derselben durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkalien verhindert, oder aber auch gradezu frisch gefällte Schwefelmetalle löst.

Eine bekannte Thatsache, von Sonnenschein nachgewiesen, ist die, dass Eiweisslösung die Fällung des Blei's durch Schwefelwasserstoff verhindert; dasselbe Verhalten zeigt eine Kupferlösung. Dadurch aufmerksam gemacht bemühte ich mich, das Verhalten der Eiweisslösung zu anderen Schwefelmetallen zu studiren, da, wie schon erwähnt, es in forensischer Beziehung von grosser Wichtigkeit ist.

Meine Versuche erstreckten sich zunächst über die Einwirkung des Eiweisses auf Schwefelarsen, da gerade dieses in forensischer Beziehung das grösste Interesse erregt, denn von 100 Vergiftungsfällen werden durchschnittlich 60 mit diesem Gifte verübt; der Grund dieser häufigen Anwendung ist wohl der, dass das Gift dem Publikum durch seine Verwendung in der Industrie leicht zugänglich ist und weil dasselbe ohne Geruch und Geschmack dem unglücklichen Opfer leicht beigebracht werden kann. Für meine Untersuchungen stellte ich mir zunächst reines Arsentrisulfid durch Auflösen von arseniger Säure in sehr verdünnter Salzsäure und Einleiten von Schwefelwasserstoff dar, der erhaltene gelbe Niederschlag wurde bis zur vollständigen Entfernung der Salz-

säure mit destillirtem Wasser gewaschen und noch feucht mit einer Albuminlösung innig gemischt.

Die Albuminlösung wurde nach der zuerst angegebenen Methode dargestellt, sie bildete eine vollständig klare, sehr schwach gelblich gefärbte schleimige Flüssigkeit. Die Mischung aus Eiweiss und Schwefelarsen wurde 24 Stunden der Ruhe überlassen, das Schwefelarsen hatte sich nach dieser Zeit abgesetzt und die überstehende Flüssigkeit erschien klar, hatte aber eine etwas gelblichere Farbe angenommen. Hierauf filtrirte ich die Flüssigkeit einigemal durch doppeltes Filtrirpapier, bis sie vollständig klar wie vor der Behandlung mit Schwefelarsen erschien. Ein Theil derselben wurde bei gelinder Wärme auf dem Wasserbade etwas concentrirt, alsdann in einen langhalsigen Kolben, der auf einem Wasserbade stand, gegossen, mit Salzsäure versetzt und allmälig unter öfterem Umschütteln chlorsaures Kali zugefügt, bis die Flüssigkeit vollständig klar, also alle organischen Substanzen zerstört waren und noch so lange erhitzt, bis sämmtliches freies Chlor ausgetrieben war.

In einen Theil dieser Flüssigkeit leitete ich Schwefelwasserstoff unter Erwärmen ein, erst nach mehreren Stunden zeigte sich ein ganz geringer gelblicher Niederschlag, der aber noch nicht mit Bestimmtheit auf Arsen schliessen liess, denn einmal war er nicht rein gelb, anderen Theils hatte sich durch langes Einleiten von Schwefelwasserstoff auch Schwefel abgeschieden.

Zu einem neuen Theil der mit chlorsaurem Kali und Salzsäure zerstörten Flüssigkeit setzte ich Magnesia-Mixtur und Ammoniak im Ueberschuss hinzu und liess die Flüssigkeit zwölf Stunden bei sehr gelinder Wärme stehen. Nach Verlauf dieser Zeit hatte sich ein geringer krystallinischer Niederschlag gebildet, der abfiltrirt, in Salzsäure wieder gelöst und in einen Marsh'schen Apparat gebracht wurde. Selbstverständlich hatte ich mich zuvor von der Reinheit der angewandten Chemikalien überzeugt. Schon nach einer Viertelstunde war ein prächtiger Spiegel entstanden, der alle Eigenschaften eines Arsenspiegels zeigte.

Es war also jetzt mit aller Bestimmtheit nachgewiesen, dass sich Schwefelarsen in Eiweiss etwas löst.

Es lag mir jetzt daran zu wissen, wieviel Schwefelarsen sich in einer bestimmten Menge Eiweiss löse. Zu dem Ende

nahm ich 30 Gramm frisches Hühnereiweiss, fügte ebenso viel destillirtes Wasser hinzu und suchte durch heftiges Schütteln das Fächerwerk, welches das Albumin umgiebt, zu zerstören; nachdem dies geschehen war, wurde es zunächst colirt und darauf durch feines weisses Papier filtrirt. Von der auf diese Weise erhaltenen vollständig klaren Flüssigkeit nahm ich 40 Gramm und vermischte diese mit einer aliquoten Menge frisch gefällten Schwefelarsens, liess wiederum zwölf Stunden absetzen und filtrirte sehr sorgfältig; das hinterbliebene Schwefelarsen wurde mit destillirtem Wasser gut ausgewaschen.

Das erhaltene Filtrat nebst Waschflüssigkeit wurde auf einem Wasserbade vorsichtig concentrirt, dann mit chlorsaurem Kali und Salzsäure zerstört. Das coagulirte Eiweiss widersteht der Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure ganz bedeutend; um die angewandten 20 Gramm Eiweiss zu zerstören, bedurfte es einer Zeit von zwölf Stunden. Nachdem die Zerstörung beendigt und die Flüssigkeit klar geworden war, wurde sie bei der Temperatur des Wasserbades noch eine Zeit lang erhitzt, um das freie Chlor zu entfernen, darauf filtrirt, das Filter mit destillirtem Wasser gut ausgewaschen und das Filtrat mit Magnesia-Mixtur und Ammoniak versetzt; alsbald entstand ein krystallinischer Niederschlag, der durch zwölfstündiges Digeriren sich vollständig abgesetzt hatte. Dieser Niederschlag wurde auf einem vorher gewogenen Filter gesammelt, mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen, bei 100° C. getrocknet und schliesslich gewogen. Erhalten wurden 0,036 Gramm arseniksaure Ammoniakmagnesia, welche 0,0233 Gramm Schwefelarsen entsprechen, folglich hatten 20 Gramm Eiweiss letzteres gelöst. Wenn es auch keine bedeutende Menge Schwefelarsen ist, welche dadurch gelöst wird, so ist meiner Meinung nach für forensische Analysen dieses Verhalten doch von Wichtigkeit, denn nicht allein Eiweiss verhält sich so gegen Schwefelarsen, sondern, wie es mir scheinen will, wirken mehrere organische Substanzen in derselben Weise, so z. B. eine Auflösung von Gelatine, doch habe ich hiermit bisher keine quantitativen Versuche angestellt.

Für einige fernere Versuche stellte ich mir eine Lösung von arseniksaurem Ammoniak dar, von der ein Cubikcentimeter genau ein Centigramm arseniger Säure entspricht. Von

dieser Lösung vermischte ich 5 CC., also 5 Centigramm, mit 20 Gramm gereinigtem Eiweiss, leitete Schwefelwasserstoff ein, bis die Flüssigkeit stark darnach roch, aber selbst bei längerem Einleiten erfolgte kein Niederschlag, die Flüssigkeit trübte sich zwar ein wenig, doch schien sämmtliches Schwefelarsen suspendirt nebst einer Kleinigkeit gelöst zu bleiben. Eine neue Quantität Eiweiss, ebenfalls 20 Gramm, wurden mit derselben Menge arseniger Säure, also 0,050 Gramm, versetzt, etwas angesäuert und mit Schwefelwasserstoff behandelt; alsbald erfolgte ein Niederschlag, die überstehende Flüssigkeit wurde vom Niederschlage durch Filtration getrennt und auf dieselbe Weise, wie oben beschrieben, quantitativ auf Arsen geprüft; in gleicher Weise wurde bei dem vorhergehenden Versuch verfahren und nahezu dieselben Resultate erhalten wie bei der zuerst angeführten quantitativen Arsenikanalyse.

Liebig und Sheridan Muspratt haben durch eine Reihe von Versuchen eine Verbindung von arseniger Säure mit Eiweiss constatirt und zwar meint Liebig, dass diese beiden Körper sich in atomistischen Verhältnissen vereinigen. Mehrere andere Chemiker bezweifeln diese Annahme, unter ihnen auch Thornt. J. Herapeuth, welcher durch acht verschiedene Versuche das Gegentheil behauptet; durch anhaltendes Waschen will letzterer aus dem coagulirten Eiweiss mittelst kochenden Wassers die arsenige Säure wieder ausgezogen haben. (Erdmanns Chemie Bd. 54. S. 407.)

Nach meinen Versuchen gelingt es nicht, sämmtliche arsenige Säure durch kochendes Wasser aus dem coagulirten Albumin wieder auszuziehen, trotzdem ich dasselbe mehrfach getrocknet, immer wieder aufs feinste zerrieben und so von neuem mit kochendem Wasser behandelt.

Zur Darstellung dieses Experimentes bediente ich mich einer filtrirten Auflösung von 20 Gramm Eiweiss in der gleichen Menge Wasser. Andererseits löste ich 0,05 Gramm arsenige Säure in der zur Lösung hinreichenden Menge Wasser und vermischte diese Lösung unter beständigem Reiben mit der Eiweisssolution; hierauf wurde die Mischung zur Trockne im Wasserbade verdampft. Der Rückstand, nachdem er so fein als möglich zerrieben war, wurde mit kochendem Wasser behandelt und diese Operation so oft vorgenommen, bis in der Waschflüssigkeit kein Arsen durch

salpetersaures Silberoxyd und vorsichtigen Zusatz von Ammoniak mehr nachgewiesen werden konnte. Die resultirende Masse wurde mit Salzsäure und chlorsaurem Kali zerstört, filtrirt, das Filter gut ausgewaschen und die Flüssigkeit mit Ammoniak und Magnesia-Mixtur versetzt, wodurch ein krystallinischer Niederschlag erhalten wurde, der auf einem vorher bei 100° C. getrockneten und tarirten Filter 0,0455 Gramm wog, welches 0,0205 Gramm arseniger Säure entspricht. Dieses Experiment scheint zu beweisen, dass die arsenige Säure doch mit dem Eiweiss eine in kochendem Wasser unlösliche Verbindung giebt.

Nach dieser kurzen Abschweifung von dem eigentlichen Thema kehre ich zu dem Verhalten des Eiweisses auf Schwefelmetalle zurück. Angespornt durch diese Eigenthümlichkeit des Schwefelarsens zum Eiweiss, dehnte ich meine Versuche auch auf andere Schwefelmetalle aus, doch meistens mit nicht so günstigem Erfolge, wie das beim Arsen der Fall war. Zunächst behandelte ich frisch gefälltes dreifach und auch fünffach Schwefelantimon mit Eiweisslösung, doch waren beide absolut unlöslich darin. Auch eine antimonhaltige Flüssigkeit mit Eiweiss versetzt und Schwefelwasserstoff hinzugefügt, fällte quantitativ das Antimon. Ein gleiches Verhalten zeigte Schwefelzinn, sowohl das Sulfür als das Sulfid.

Anders verhält sich Wismuth. Eine angesäuerte Wismuthlösung wurde mit Schwefelwasserstoff im Ueberschuss versetzt, der entstandene schwarze Niederschlag wurde mit destillirtem Wasser so lange ausgewaschen, bis alle Säure entfernt war. Noch feucht wurde dieser Niederschlag mit vollständig klarer Eiweisslösung (Eiweiss und Wasser gleiche Theile) aufs innigste zusammen gerieben, zwölf Stunden stehen gelassen und filtrirt, das Filtrat war klar aber braun gefärbt. Nachdem letzteres auf dem Wasserbade etwas concentrirt war, wurde es, wie beim Arsen beschrieben, mit chlorsaurem Kali und Salzsäure zerstört, in der filtrirten Flüssigkeit konnte bequem durch Schwefelwasserstoff sowie durch die bekannte Wasserprobe Wismuth aufs deutlichste erkannt werden. Eine quantitative Bestimmung habe ich bis jetzt noch nicht vorgenommen. Nachdem auch Schwefelwismuth die Löslichkeit in Eiweiss gezeigt hatte, ging ich zu den verschiedensten anderen Schwefelmetallen über, so auch zu

Schwefelcadmium, welches ebenso behandelt aber keine Spur an Eiweiss abgab. In derselben Weise wurden noch Versuche angestellt mit Schwefelsilber, Schwefelquecksilber, Schwefelnickel, Schwefelcobalt, Schwefeleisen, Schwefeluran, Schwefelmangan und Schwefelzink.

Ein Metall welches überhaupt die verschiedensten Eigenschaften besitzt, einmal verhält es sich so wie Alkalien, in anderen Fällen wie Superoxyde, bildet ebenfalls ein Sulfid, welches sich in Eiweiss in ziemlicher Menge löst, es ist dies das Thallium.

Schwefelsaure Thalliumoxydlösung wurde mit Ammoniak und Schwefelammonium versetzt, der entstandene schwarze Niederschlag von Schwefelthallium wurde mit gereinigter Eiweisslösung sehr gut gemischt, einige Zeit absetzen lassen und filtrirt, das Filtrat war schwach braun gefärbt, aber vollständig klar, es wurde auf dieselbe Weise wie bei den übrigen Versuchen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali zerstört, filtrirt und mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt, die Flüssigkeit färbte sich schön dunkelbraun und nach dem Erhitzen liess sie Thalliumoxyd fallen. Um dasselbe näher zu identificiren, filtrirte ich den Niederschlag ab, löste ihn in etwas verdünnter Schwefelsäure und fügte zur klaren Lösung eine Jodkaliumsolution, wodurch sogleich ein gelber Niederschlag von Thalliumjodür unter gleichzeitiger Abscheidung von Jod entstand. Es war somit erwiesen, dass sich auch Schwefelthallium in Eiweiss lösst. — Bisher beschränkten sich nur meine Versuche auf die Schwefelverbindungen der am meisten vorkommenden Metalle, doch beabsichtige ich, auch das Verhalten der selteneren Metalle, wie Molybdän, Iridium, Osmium, Tellur, Wolfram u. s. w. in dieser Beziehung zu studiren und demnach, wenn diese Arbeit den gewünschten Zweck erreicht, zu veröffentlichen.

Rudolph Weiss.